

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
**Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 739 937 A2

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**(43) Veröffentlichungstag:  
30.10.1996 Patentblatt 1996/44(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08L 23/06, F16L 9/12

(21) Anmeldenummer: 96105851.8

(22) Anmeldetag: 15.04.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL  
PT SE

- Breuers, Werner, Dr.  
65817 Eppstein (DE)
- Enderle, Johannes Friedrich, Dr.  
60318 Frankfurt (DE)
- Fleissner, Manfred, Dr.  
65760 Eschborn (DE)
- Lecht, Rainer, Dr.  
65779 Kelkheim (DE)
- Lüker, Hartmut, Dr.  
65719 Hofheim (DE)
- Schulte, Ulrich, DI.  
65779 Kelkheim (DE)
- Brömstrup, Heiner, DI.  
55262 Heidesheim Am Rhein (DE)

(30) Priorität: 28.04.1995 DE 19515678

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Berthold, Joachim, Dr.  
65779 Kelkheim (DE)
- Böhm, Ludwig, Dr.  
65795 Hattersheim (DE)

(54) **Rohr aus Polyethylen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften**

(57) Die Erfindung betrifft ein hochfestes Rohr aus Ethylenpolymer mit bimodaler Molmassenverteilung, das eine Spannungsrißbeständigkeit von  $\geq 1400$  h, eine Bruchzähigkeit von  $\geq 7$  mJ/mm<sup>2</sup> und einen Biegekriechmodul, gemessen nach DIN 54852-Z4 von  $\geq 1100$  N/mm<sup>2</sup> besitzt. Das erfindungsgemäße Rohr ist aus einem Ethylenpolymeren gefertigt, bei dem das Verhältnis des Gewichts des niedermolekularen Anteils zum Gewicht des höhermolekularen Anteils im Bereich von 0,5 bis 2,0 liegt und das einen Schmelzflußindex MFI<sub>5/190°C</sub> von  $\leq 0,35$  g/10 min besitzt. Es eignet sich besonders zum Transport von Gasen und Wasser.

**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein hochfestes Rohr aus Ethylenpolymer mit bimodaler Molmassenverteilung. Polyethylen wird in großem Umfang zur Herstellung von Rohren, beispielsweise für Gas- und Wassertransportssysteme, verwendet, weil für solche Rohre ein Werkstoff mit hoher mechanischer Festigkeit, hoher Korrosionsfestigkeit und guter Langzeitbeständigkeit benötigt wird.

Zahlreiche Publikationen beschreiben Werkstoffe mit den verschiedensten Eigenschaften und Verfahren zu deren Herstellung.

Die EP-A-603,935 beschreibt bereits eine Formmasse auf Basis von Polyethylen, die eine bimodale Molmassenverteilung besitzt und die sich unter anderem auch zur Herstellung von Rohren eignen soll. Rohre, die aus den Formmassen nach dieser Literaturstelle hergestellt sind, lassen jedoch noch in bezug auf ihre Innendruckdauerbelastbarkeit, ihre Spannungsrißbeständigkeit, ihre Tieftemperaturkerbschlagzähigkeit und ihren Widerstand gegen schnelles Rißwachstum zu wünschen übrig.

Um Rohre mit ausgewogenen mechanischen Eigenschaften und damit einer optimalen Eigenschaftskombination zu erreichen, ist es notwendig, einen Rohstoff einzusetzen, der eine noch breitere Molmassenverteilung aufweist. Ein solcher Rohstoff ist in der US-PS 5,338,589 beschrieben und wird mit einem hochaktiven Katalysator hergestellt, der aus der WO 91/18934 bekannt ist und bei dem das Magnesiumalkoholat als gelöste Suspension eingesetzt wird. Überraschend wurde gefunden, daß der Einsatz dieses Werkstoffes in Formteilen, insbesondere in Rohren, eine gleichzeitige Verbesserung der in teilkristallinen Thermoplasten üblicherweise gegenläufigen Eigenschaften Steifigkeit und Kriechneigung einerseits und Spannungsrißbeständigkeit und Zähigkeit andererseits ermöglicht.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein hochfestes Kunststoffrohr gemäß Anspruch 1, dessen nähere Ausgestaltung in den auf diesen zurückbezogenen Ansprüchen 2 bis 9 beschrieben ist. Die Erfindung betrifft ferner auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Rohres für den Bau von Gas- und Wasserleitungen.

Das Ethylenpolymer, aus dem das erfindungsgemäße Rohr gefertigt ist, enthält vorzugsweise ein Polyethylen mit einer Dichte (23°C) im Bereich von 0,94 bis 0,96 g/cm<sup>3</sup> und einer breiten bimodalen Molmassenverteilung, bei dem das Verhältnis des Gewichts des niedermolekularen Anteils zum Gewicht des höhermolekularen Anteils im Bereich von 0,5 bis 2,0 liegt, vorzugsweise von 0,8 bis 1,8. Das Polyethylen kann geringe Anteile an weiteren Monomereinheiten wie 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen oder 4-Methylpenten-1 enthalten.

Die Bimodalität kann als Maß für die Lage der Schwerpunkte der beiden Einzelmolmassenverteilungen mit Hilfe der Viskositätszahlen VZ nach ISO/R 1191 der in den beiden Polymerisationsstufen gebildeten Polymeren beschrieben werden. Dabei beträgt die VZ<sub>1</sub> des in der ersten Polymerisationsstufe gebildeten niedermolekularen Polyethylen 40 bis 80 cm<sup>3</sup>/g, während VZ<sub>gesamt</sub> des Endprodukts im Bereich von 350 bis 450 cm<sup>3</sup>/g liegt. VZ<sub>2</sub> des in der zweiten Polymerisationsstufe gebildeten höhermolekularen Polyethylen lässt sich nach der folgenden mathematischen Formel berechnen:

$$VZ_2 = \frac{VZ_{gesamt} \cdot w_1 + VZ_1}{1 - w_1}$$

wobei w<sub>1</sub> für den Gewichtsanteil des in der ersten Stufe gebildeten niedermolekularen Polyethylen steht, gemessen in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in beiden Stufen gebildeten Polyethylen mit bimodaler Molmassenverteilung. Der für VZ<sub>2</sub> errechnete Wert liegt normalerweise im Bereich von 500 bis 880 cm<sup>3</sup>/g.

Das Polyethylen wird durch Polymerisation der Monomeren in Suspension, in Lösung oder in der Gasphase bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120°C, einem Druck im Bereich von 2 bis 60 bar und in Gegenwart eines Ziegler-Katalysators erhalten, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist. Die Polymerisation wird zweistufig geführt, wobei die Molmasse jeweils mit Hilfe von Wasserstoff geregelt wird.

Das Ethylenpolymer für das erfindungsgemäße Rohr kann neben dem Polyethylen noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldesaktivatoren, peroxidzerstörende Verbindungen, basische Costabilisatoren in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, aber auch Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammschutzmittel, Antistatika, Treibmittel oder Kombinationen von diesen in Gesamtmengen von 0 bis 50 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Rohr wird hergestellt, indem das Ethylenpolymer zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250°C plastifiziert und dann durch eine ringförmige Düse ausgepreßt und abgekühlt wird. Rohre der erfindungsgemäßen Art eignen sich generell für alle Druckklassen gemäß DIN 8074.

Für die Verarbeitung zu Rohren können sowohl konventionelle Einschneckenextruder mit glatter Einzugszone als auch Hochleistungsextruder mit feingemetetem Zylinder und förderwirksamem Einzug eingesetzt werden. Die Schnecken werden typischerweise als Dekompressionsschnecken ausgelegt mit einer Länge von 25 bis 30 D (D = ø). Die

Dekompressionsschnecken besitzen eine Austragszone, in der Temperaturunterschiede in der Schmelze ausgeglichen werden und in der die durch Scherung entstandenen Relaxationsspannungen abgebaut werden sollen.

Die vom Extruder kommende Schmelze wird über konisch angeordnete Bohrungen zunächst auf einen Ringquerschnitt verteilt und dann über einen Wendelverteiler oder einen Siebkorb der Dorn/Mundstückskombination zugeführt.

5 Zusätzlich können bei Bedarf noch Stauringe oder andere Konstruktionselemente zur Vergleichsmäßigung des Schmelzestromes vor dem Düsenaustritt eingebaut sein.

Die Kalibrierung und Kühlung erfolgt bis hin zu großen Rohrdurchmessern zweckmäßigerverweise durch Vakuumkalibrierung. Die eigentliche Formgebung erfolgt mit geschlitzten Kalibrierhülsen, die zur besseren Wärmeabführung aus Bunmetall gefertigt sind. Dabei sorgt ein im Einlauf zugeführter Wasserfilm für ein rasches Abkühlen der Oberfläche

10 des Rohres unter den Kristallschmelzpunkt und dient zusätzlich als Schmierfilm zum Verringern der Reibungskräfte. Die Gesamtlänge L der Kühlstrecke wird unter der Annahme bemessen, daß eine Schmelze mit einer Temperatur von 220°C mit Hilfe von Wasser mit einer Temperatur von 15 bis 20°C soweit abgekühlt werden soll, daß die Temperatur der Rohrinnenoberfläche maximal 85°C beträgt.

Die Spannungsrißbeständigkeit ist ein Merkmal, das bereits aus der EP-A 436 520 bekannt ist. Der Prozess des

15 langsamen Rißwachstums kann durch molekulare Strukturparameter wie Molmassen- und Comonomerverteilung wesentlich beeinflußt werden. Die Anzahl der sogenannten Tie- oder Verbundmoleküle ist zunächst durch die Kettenlänge des Polymers bestimmt. Die Morphologie von teilkristallinen Polymeren wird zusätzlich durch Comonomereinbau eingestellt, weil die Dicke von Kristallitlamellen durch das Einbringen von Kurzkettenverzweigungen beeinflußt werden kann. Das bedeutet, daß die Anzahl von Tie- oder Verbundmolekülen in Copolymeren höher ist als in Homopolymeren

20 mit vergleichbarer Kettenlänge.

► Die Spannungsrißbeständigkeit des erfindungsgemäßen Rohres wird nach einer internen Meßmethode ermittelt. Diese Labormethode ist von M. Fleißner in Kunststoffe 77 (1987), S. 45 ff, beschrieben. Diese Publikation zeigt, daß zwischen der Bestimmung des langsamem Rißwachstums im Zeitstandversuch an rundum gekerbten Probestäben und dem spröden Ast der Zeitstandinnendruckprüfung nach ISO 1167 ein Zusammenhang besteht. Eine Verkürzung der

25 Zeit bis zum Versagen wird durch die Verkürzung der Rißinitiiierungszeit durch die Kerbe (1,6 mm/Rasierklinge) in Ethylenglykol als spannungsrißförderndem Medium bei einer Temperatur von 80°C und einer Zugspannung von 5 MPa erreicht. Die Probenherstellung erfolgt, indem drei Probekörper mit den Abmessungen 10 x 10 x 90 mm aus einer 10 mm dicken Pressplatte herausgesägt werden. Die Probekörper werden rundum mit einer Rasierklinge in einer eigens dafür angefertigten Kerbvorrichtung (siehe Abbildung 5) in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm.

30 ► Die Bruchzähigkeit des erfindungsgemäßen Rohres wird ebenfalls nach einer internen Meßmethode an Probestäben mit den Abmessungen 10 x 10 x 80 mm, die aus einer 10 mm dicken Pressplatte herausgesägt wurden, bestimmt. In der bereits erwähnten Kerbvorrichtung werden sechs dieser Probestäbe mit der Rasierklinge in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm. Die Durchführung der Messung entspricht weitgehend der Charpy-Meßprozedur nach ISO 179 bei veränderten Probekörpern und veränderter Schiaggeometrie (Widerlagerabstand). Alle Probekörper

35 werden über eine Zeitdauer von 2 bis 3 h auf die Meßtemperatur von 0°C temperiert. Man legt dann einen Probekörper zügig auf das Widerlager eines Pendelschlagwerks gemäß ISO 179. Der Widerlagerabstand beträgt 60 mm. Der Fall des 2 J Hammers wird ausgelöst, wobei der Fallwinkel auf 160°, die Pendellänge auf 225 mm und die Auftreffgeschwindigkeit aus 2,93 m/sec eingestellt wird. Zur Auswertung der Messung wird der Quotient aus verbrauchter Schlagenergie und Anfangsquerschnittsfläche an der Kerbe  $a_{FM}$  in mJ/mm<sup>2</sup> berechnet. Dabei können nur Werte bei

40 vollständigem Bruch und Scharnierbruch als Grundlage für einen gemeinsamen Mittelwert dienen (siehe ISO 179).

► Die Kerbschlagzähigkeit  $\text{ISO}$  wird nach der ISO 179 gemessen. Die Dimension der Probe beträgt 10 x 4 x 80 mm, wobei eine V-Kerbe mit einem Winkel von 45°, einer Tiefe von 2 mm und einem Kergrundradius von 0,25 mm eingeschliffen wird.

► Der Biegekriechmodul wird nach DIN 54852-Z4 als Einminutenwert gemessen.

45 ► Der S4-Test (Small Scale Steady State - Test) dient dazu, den Widerstand des Rohres gegen schnelle Rißfortpflanzung zu bestimmen und wird an Rohren der Abmessung PN 10 mit einem Durchmesser von 110 mm durchgeführt. Das genaue Verfahren ist in ISO/DIS 13477 beschrieben. Durch diese Methode wird der kritische Druck  $p_c$  in bar ermittelt, oberhalb dessen das unter diesem Druck  $p_c$  stehende Rohr längs über die gesamte Länge aufreißt.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung für den Fachmann noch deutlicher darstellen.

50

Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

Ein Polymeres wurde mit einem Katalysator und nach der Vorschrift der WO 91/18934 unter Einhaltung der nachfolgend in Tabelle 1 angegebenen Betriebsbedingungen hergestellt.

55

Tabelle 1

	Reaktor I Inhalt: 120 l	Reaktor II Inhalt: 120 l
Temperatur	83 °C	83 °C
Katalysatorzufuhr	0,8 mmol/h	-----
Cokatalysatorzufuhr	15 mmol/h	30 mmol/h
Dispergiermittel (Dieselöl)	25 l/h	50 l/h
Ethylen	9 kg/h	10 kg/h
Wasserstoff im Gasraum	74 Vol.-%	1 Vol.-%
Gesamtdruck	8,5 bar	2,7 bar

Das so hergestellte Polymere hatte einen Schmelzflußindex MFI<sub>5/190°C</sub> von 0,2 g/10 min und eine Dichte d von 0,948 g/cm<sup>3</sup> und wurde in einem Extruder mit einem Durchmesser von 48 mm und einer Länge entsprechend dem 24,4-fachen des Durchmessers ( $\Delta$  117,12 cm) bei einer Temperatur von 227 °C plastifiziert und anschließend durch eine ringförmige Düse mit einem Außendurchmesser von 32,1 mm und einem Dorn mit einem Durchmesser von 26,5 mm zu einem Rohr mit einem Durchmesser von 32,1 mm und einer Wanddicke von 3,08 mm unter Zuhilfenahme einer Vakuumkalibrierung extrudiert. Die Abkühlung erfolgte in einem Kühlbad mit einer Länge von 3 m, das auf einer Temperatur von 15°C gehalten wurde. Die an dem fertigen Rohr gemessenen Eigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel:

Ein Ethylenpolymer hergestellt im Einklang mit den Angaben aus Beispiel 1 der EP-A-603 935 in einem Zweistufenverfahren besaß einen Schmelzflußindex MFI<sub>5/190°C</sub> von 0,48 g/10 min und eine Dichte d von 0,948 g/cm<sup>3</sup>. Das Ethylenpolymer wurde wie in Beispiel 1 zu einem Rohr gleicher Dimension verarbeitet. Die an dem Rohr gemessenen Eigenschaften sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Abkürzungen der physikalischen Eigenschaften in der Tabelle 2 haben die folgende Bedeutung:

- BKM = Biegekriechmodul, gemessen nach ISO 54852-Z4 in N/mm<sup>2</sup> als Einminutenwert,
- BZ = Bruchzähigkeit gemessen nach der vorher beschriebenen internen Meßmethode bei 0°C in mJ/mm<sup>2</sup>,
- KSZ<sub>ISO</sub> = Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach ISO 179/DIN 53453 in mJ/mm<sup>2</sup> bei -20°C und bei +23°C,
- SRB = Spannungsrißbeständigkeit gemessen nach der internen Meßmethode nach M. Fleißner in h,
- VBK = Verarbeitbarkeit, gemessen als Extruderdurchsatz bei einem Extruder mit einem Durchmesser D von 48 mm und einer Länge L von 24,4 · D bei einer konstanten Schneckengeschwindigkeit von 80 Umdrehungen pro min in kg/h,
- p<sub>c</sub> = Widerstand gegen schnelles Rißwachstum, gemessen nach dem S4-Test in bar an Rohren der Druckklasse PN 10 mit einem Durchmesser von 110 mm.

50

55

Tabelle 2

	Beispiel 1	Vergleich
BKM	1304	1153
BZ	8,8	6,5
KSZ <sub>ISO</sub> (+23/-20°C)	39,2/24,1	14,7/10,7
SRB	>> 1500	1300
VBK	28,2	26,3
P <sub>c</sub>	> 25	ca. 10

5

10

15

Die Meßwerte zeigen deutlich, daß das erfindungsgemäße Rohr durchweg bessere Festigkeitseigenschaften besaß und auch bei der Herstellung besser verarbeitet werden konnte.

#### Patentansprüche

1. Hochfestes Rohr aus Ethylenpolymer mit bimodaler Molmassenverteilung, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Spannungsrißbeständigkeit von  $\geq 1400$  h und eine Bruchzähigkeit BZ von  $\geq 7$  mJ/mm<sup>2</sup> besitzt.
2. Rohr nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Biegekriechmodul, gemessen nach DIN 54852-Z4 von  $\geq 1100$  N/mm<sup>2</sup> besitzt.
3. Rohr nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem Ethylenpolymeren gefertigt ist, bei dem das Verhältnis des Gewichts des niedermolekularen Anteils zum Gewicht des höhermolekularen Anteils im Bereich von 0,5 bis 2,0 liegt.
4. Rohr nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem Ethylenpolymeren gefertigt ist, das Comonomere mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 0 bis 0,1 Gew.-% im niedermolekularen Anteil und in einer Menge von 2,5 bis 4 Gew.-% im höhermolekularen Anteil enthält.
5. Rohr nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der niedermolekulare Anteil des Ethylenpolymers einen Schmelzflußindex MFI<sub>2,16/190°C</sub> im Bereich von 200 bis 800 g/10 min, vorzugsweise von 250 bis 400 g/10 min, besitzt.
6. Rohr nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylenpolymer einen Schmelzflußindex MFI<sub>5/190°C</sub> von  $\leq 0,35$  g/10 min besitzt.
7. Rohr nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Kerbschlagzähigkeit KSZ<sub>ISO</sub>, gemessen nach ISO 179 (DIN 53453) bei -20°C von wenigstens 15 mJ/mm<sup>2</sup> und bei +23°C von wenigstens 20 mJ/mm<sup>2</sup> besitzt.
8. Rohr nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach ISO 179 (DIN 53453) bei -20°C von wenigstens 20 mJ/mm<sup>2</sup> und bei +23°C von wenigstens 30 mJ/mm<sup>2</sup> besitzt.
9. Rohr nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Widerstand gegen schnelles Rißwachstum, gemessen nach ISO/DIS 13477 an einem Rohr der Druckklasse PN 10 mit einem Druckmesser von 110 mm (S4-Test), von  $\geq 20$  bar besitzt.
10. Verwendung eines Rohres nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Transport von Gasen, insbesondere zum Transport von Erdgas.
11. Verwendung eines Rohres nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Transport von Wasser.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**